

MERCAPTO COMPOUND AND SULFUR-CONTAINING URETHANE-BASED RESIN AND LENS USING THE SAME

Patent Number: JP2270859
Publication date: 1990-11-05
Inventor(s): KANEMURA YOSHINOBU; others: 03
Applicant(s): MITSUI TOATSU CHEM INC
Requested Patent: JP2270859
Application Number: JP19890215984 19890824
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C321/14; C07C319/08
EC Classification:
Equivalents: JP2621991B2

Abstract

NEW MATERIAL:1,2-Bis[(2-mercaptoproethyl)thio]-3-mercaptopropane expressed by formula I.
USE:Useful as an optical element material, glazing material, coating, adhesive, etc.

PREPARATION:For example, a glycerol derivative, such as 1,3- dichloro-2-propanol, or an epihalohydrin, such as epichlorohydrin, is reacted with 2-mercaptopropanol in the presence of an alkali while being cooled or heated to provide a triol expressed by formula II, which is then reacted with thiourea in a mineral acid (e.g. HCl or hydrobromic acid) and hydrolyzed with an alkali to form SH groups. Thereby, the compound expressed by formula I is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-270859

⑯ Int.Cl.⁵
 C 07 C 321/14
 319/08
 // C 08 G 18/38

識別記号
 NDQ

府内整理番号
 8217-4H
 8217-4H
 7602-4J

⑬ 公開 平成2年(1990)11月5日

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全15頁)

⑭ 発明の名称 メルカブト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

⑯ 特願 平1-215984

⑯ 出願 平1(1989)8月24日

優先権主張 ⑯ 昭63(1988)12月22日 ⑯ 日本 (JP) ⑯ 特願 昭63-321928

⑯ 発明者	金 村 芳 信	神奈川県横浜市栄区飯島町2882
⑯ 発明者	笹 川 勝 好	神奈川県横浜市港北区新吉田町1510
⑯ 発明者	今 井 雅 夫	神奈川県横浜市瀬谷区橋戸1-11-10
⑯ 発明者	鈴 木 順 行	神奈川県鎌倉市長谷4-1-28
⑯ 出願人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑯ 代理人	弁理士 若 林 忠	

明細書

1. 発明の名称

メルカブト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズ

2. 特許請求の範囲

1) 式 (I)



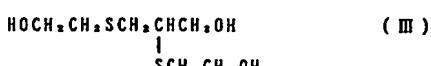
で表わされるメルカブト化合物。

2) 式 (II)



で表わされるトリオールに、鉛酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式 (I) のメルカブト化合物の製造方法。

3) 式 (III)



で表わされるトリオールに、鉛酸の存在下、チオ

尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式 (I) のメルカブト化合物の製造方法。

4) エビハロヒドリンと2-メルカブトエタノールを、塩基の存在下に反応させて式 (II) で表わされるトリオールを得、それに鉛酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし、加水分解することを特徴とする式 (I) のメルカブト化合物の製造方法。

5) 特許請求の範囲第4項のエビハロヒドリンがエピクロルヒドリンである式 (I) のメルカブト化合物の製造方法。

6) 2,3-ジハロゲノ-1-プロパノールと2-メルカブトエタノールを、塩基の存在下に反応させて式 (II) 及び (III) で表わされるトリオールを得、それに鉛酸の存在下、チオ尿素を反応させた後、塩基を加えてアルカリ性とし加水分解することを特徴とする式 (I) のメルカブト化合物の製造方法。

7) 特許請求の範囲第6項の2,3-ジハロゲノ-1-

プロパノールが2,3-ジブロム-1-プロパノールである式(I)のメルカブト化合物の製造方法。

8) エピクロルヒドリン1当量と1~3当量の2-メルカブトエタノールを0.001~0.1当量の塩基存在下に反応させ、式(IV)



で表わされるシオールとし、次いでこのシオールにエピクロルヒドリンに対する2-メルカブトエタノールおよび塩基の使用量合計が各々2~3当量、1~2当量となるように2-メルカブトエタノールと塩基を追加してアルカリ性とし反応させ、式(II)で表わされるトリオールとすることを特徴とする特許請求の範囲5項に記載の式(I)のメルカブト化合物の製造方法。

9) 特許請求の範囲2~8項において、鉛酸が塩酸である式(I)のメルカブト化合物の製造方法。

10) 特許請求の範囲2~8項において、トリオールを鉛酸の存在下、チオ尿素と反応させた後、塩

基を加えてアルカリ性とする時の温度が0~50°Cであることを特徴とする式(I)のメルカブト化合物の製造方法。

11) 特許請求の範囲8項において、式(IV)で表わされるシオール生成時の反応温度が0~50°Cであることを特徴とする式(I)のメルカブト化合物の製造方法。

12) 式(I)



で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

13) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が0.5~3.0となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

ル比が0.5~3.0となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂。

14) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を加熱硬化させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

15) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が0.5~3.0となるように加熱硬化させることを特徴とする含硫ウレタン系樹脂の製造方法。

16) 式(I)



で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及

びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

17) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が0.5~3.0となるように反応させて得られる含硫ウレタン系樹脂製レンズ。

18) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

19) 式(I)で表わされるメルカブト化合物と、ポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物及びイソシアナート基を有するイソ

チオシアナート化合物から選ばれた少なくとも一種のエステル化合物を $(NCO+NCS)/SH$ (官能基) モル比が 0.5 ~ 3.0 となるように注型重合することを特徴とする含硫ウレタン系樹脂製レンズの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規なメルカブト化合物とその製造方法、メルカブト化合物を用いた含硫ウレタン系樹脂及びその樹脂より成るレンズに関する。

本発明のメルカブト化合物は、例えば架橋剤、エポキシ樹脂硬化剤、加硫剤、重合調整剤、合成樹脂原料、酸化防止剤、金属錯体生成剤、生化学的薬物、潤滑油添加剤として広範囲な用途を有する化合物である。

〔従来の技術〕

プラスチックレンズは、無機レンズに比べ軽量で割れ難く、染色が可能なため、近年、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子に急速に普及してきている。

7

の反応 (特開昭 60-194401) により得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズが知られている。

また、本出願人は高屈折率レンズ用樹脂として、イソシアナート化合物と硫黄原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭 60-217229)、さらにはポリチオール化合物との反応 (特開昭 60-199016、特開昭 62-267316、特開昭 63-46213) より得られるポリウレタン系の樹脂等によるプラスチックレンズを先に提案した。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながら、これらの公知の樹脂によるレンズは、D.A.C. を用いたレンズよりも屈折率は向上するものの、まだ屈折率の点で不充分であったり、また屈折率を向上させるべく、分子内に多数のハロゲン原子或いは芳香環を有する化合物を用いている為に、耐候性が悪い、あるいは比重が大きいといった欠点を有している。

また、本発明者らが提案したプラスチックレンズにおいても、屈折率的にはまだ高度なものとは

これらの目的に現在広く用いられている樹脂としては、ジエチレングリコールビス (アリルカーボネート) (以下 D.A.C. と称す) をラジカル重合させたものがある。この樹脂は、耐衝撃性に優れていること、軽量であること、染色性に優れていること、切削性および研磨性等の加工性が良好であることなどの、種々の特徴を有している。

しかしながら屈折率が無機レンズ ($n_D = 1.52$) に比べ $n_D = 1.50$ と小さく、ガラスレンズと同等の光学特性を得るためにには、レンズの中心厚、コバ厚、および曲率を大きくする必要があり、全体的に肉厚になることが避けられない。このため、より屈折率の高いレンズ用樹脂が望まれている。

さらに、高屈折率を与えるレンズ用樹脂の一つとして、イソシアナート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応 (特開昭 57-136601)、もしくは、テトラブロモビスフェノール A などのハロゲン原子を含有するヒドロキシ化合物との反応 (特開昭 58-164615) やジフェニルスルフィド骨格を含有するヒドロキシ化合物と

8

言えず、また染色、コート等後加工での耐熱性に問題があり、さらにモノマーの有する硫黄臭がレンズの製造時、あるいは後加工時において、作業者に不快感を与える等、さらなる改良が望まれている。

〔課題を解決するための手段〕

このような状況に鑑み、本発明者らはさらに検討を加えた結果、本発明の新規なメルカブト化合物を見出し、本発明に至った。

すなわち、本発明は、式 (I)



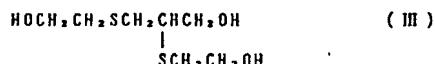
で表わされるメルカブト化合物及びそれを用いた含硫ウレタン系樹脂及びレンズに関するものである。さらに言えば、本発明は、硫黄臭の少ないメルカブト化合物と、それを用いた無色透明で高屈折率、低分散であり、軽量で、耐候性に優れ、耐衝撃性、耐熱性に優れた含硫ウレタン系樹脂及びレンズと、それらの製造方法に関するものである。

本発明のメルカブト化合物(式(I))は、例えば1,3-ジクロル-2-プロパノール等のグリセリン誘導体やエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリンと、2-メルカブトエタノールをアルカリ存在下、冷却又は加熱しながら反応させ、式(II)



で表わされるトリオールを得、それに、鉛酸中、チオ尿素を反応させた後、アルカリ加水分解する方法でSH化する。その際、1、2位で転位がおこり、式(I)のメルカブト化合物となる。

また、別の方針として2,3-ジブロム-1-プロパノール等のグリセリン誘導体と、2-メルカブトエタノールより、同様の方法で式(III)



で表わされるトリオールを得、それを鉛酸中でチオ尿素と反応させた後、アルカリ加水分解する方法でSH化しても合成される。

例えば2-メルカブトエタノールと塩基を水ある

いはメタノール、エタノール等の低級アルコール溶媒中に加えた後、エピクロルヒドリンを滴下する。この時、反応温度0℃～120℃で行うのが好ましい。

2-メルカブトエタノールの使用量はエピクロルヒドリンに対して2当量以上必要であり、2～3当量が好ましい。塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、トリエチルアミン、トリブチルアミン等の第三級アミンが挙げられるが、反応性と経済性の面から水酸化ナトリウムが最も好ましく、使用量はエピクロルヒドリンに対して1当量以上であるが、2-メルカブトエタノールの使用モル数以下であることが好ましい。

また、この反応は製品の着色を制御するためにさらに二段階に分けて実施するのが好ましい。すなわち、エピクロルヒドリンに対して1～3当量の2-メルカブトエタノールと触媒量の好ましくは0.001～0.1当量の上記塩基の水あるいはメタ

1 1

ノール、エタノール等の低級アルコール溶液中にエピクロルヒドリンを滴下し、式(IV)



で表されるジオールとし、続いて2-メルカブトエタノールがエピクロルヒドリンに対して2～3当量となるように不足分があればそれを加え、さらに、エピクロルヒドリンに対して1～2当量となるように塩基の不足分を加えることにより、式(II)で表されるトリオールを得ることが出来る。式(IV)で表されるジオールの合成において水酸化ナトリウム等の強塩基を使用する場合の反応温度は0～50℃とするのが適当である。反応温度を50℃以上とすると、触媒量加えた塩基がジオールからトリオールの生成反応に消費されジオール体の収率が低下する。ジオールの合成において第三級アミンを使用する場合には50～120℃でもこうした問題はない。

次に、式(II)で表わされるトリオールに3当量以上、好ましくは3～6当量のチオ尿素を3当

1 2

量以上、好ましくは3～12当量の鉛酸水溶液において室温から還流温度の範囲で反応させる。鉛酸としては塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リン酸等が使用出来るが、十分な反応速度が得られ、しかも製品の着色を制御することにおいて塩酸が好ましい。

引き続き行なう加水分解反応は、上記の反応液に、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物あるいはアンモニア、トリエチルアミン等のアミン類を3当量以上、好ましくは3～12当量加えアルカリ性とし、室温から還流温度の範囲で行う。塩基を加える時点における温度は0～50℃とするのが好ましく、50℃以上とすると製品の着色がおこり易い。

こうして生成する式(I)で表わされるメルカブト化合物はトルエン等の有機溶媒による抽出後、酸洗浄、水洗、濃縮、濾過という一般的手法により精製することが出来、必要により蒸留精製も可能である。

なお、本発明は大気下でも実施出来るが、全体

を空素下で行うのが好ましい。

本発明の含硫ウレタン系樹脂は式(1)で表わされるメルカブト化合物とポリイソシアナート化合物、ポリイソチオシアナート化合物、及びイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物から選ばれる少なくとも一種のエステル化合物を反応させて得られる。

本発明に於いて含硫ウレタン系樹脂の原料として用いる、ポリイソシアナート化合物としては、例えば、エチレンジイソシアナート、トリメチレンジイソシアナート、テトラメチレンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート、オクタメチレンジイソシアナート、ノナメチレンジイソシアナート、2,2'-ジメチルベンタンジイソシアナート、2,2,4-トリメチルヘキサンジイソシアナート、デカメチレンジイソシアナート、ブテンジイソシアナート、1,3-ブタジエン-1,4-ジイソシアナート、2,4,4-トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、1,6,11-ウンデカトリイソシアナート、1,3,6-ヘキサメチレントリイソシアナ-

ト、1,8-ジイソシアナート-4-イソシアナートメチルオクタン、2,5,7-トリメチル-1,8-ジイソシアナート-5-イソシアナートメチルオクタン、ビス(イソシアナートエチル)カーボネート、ビス(イソシアナートエチル)エーテル、1,4-ブチレングリコールジプロピルエーテル- w,w' -ジイソシアナート、リジンジイソシアナートメチルエステル、リジントリイソシアナート、2-イソシアナートエチル-2,6-ジイソシアナートヘキサンエート、2-イソシアナートプロピル-2,6-ジイソシアナートヘキサンエート、キシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートエチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートプロピル)ベンゼン、 α 、 α' 、 α'' -テトラメチルキシリレンジイソシアナート、ビス(イソシアナートブチル)ベンゼン、ビス(イソシアナートメチル)ナフタリン、ビス(イソシアナートメチル)ジフェニルエーテル、ビス(イソシアナートエチル)フタレート、メチチリレントリイソシアナート、2,6-ジ(イソシアナートメチル)フラン、等の脂肪族ポリイソ

シアナート、イソホロンジイソシアナート、ビス(イソシアナートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、シクロヘキサンジイソシアナート、メチルシクロヘキサンジイソシアナート、ジシクロヘキシルジメチルメタンジイソシアナート、2,2'-ジメチルジシクロヘキシルメタンジイソシアナート、ビス(4-イソシアナート- n -ブチリデン)ベンタエリスリトリル、ダイマ酸ジイソシアナート、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-イソシアナートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-イソシアナートメチル-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシアナートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチルナフタレンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイシンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア

ナートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-3-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-5-(2-イソシアナートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン、2-イソシアナートメチル-2-(3-イソシアナートプロピル)-6-(2-イソシアナートエチル)-ビシクロ-[2.2.1]-ヘプタン等の脂環族ポリイソシアナート、フェニレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、エチルフェニレンジイソシアナート、イソプロピルフェニレンジイソシアナート、ジメチルフェニレンジイソシアナート、ジエチルフェニレンジイソシアナート、ジイソプロピルフェニレンジイソシアナート、トリメチルベンゼントリイソシアナート、ベンゼントリイソシアナート、ナフタリンジイソシアナート、メチルナフタレンジイソシアナート、ビフェニルジイソシアナート、トルイシンジイソシアナート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシア

ナート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ビベンジル 4,4'-ジイソシアナート、ビス(イソシアナートフェニル)エチレン、3,3'-ジメトキシビフェニル-4,4'-ジイソシアナート、トリフェニルメタントリイソシアナート、ポリメリックMDI、ナフタリントリイソシアナート、ジフェニルメタン-2,4,4'-トリイソシアナート、3-メチルジフェニルメタン-4,6,4'-トリイソシアナート、4-メチル-ジフェニルメタン-3,5,2',4',6'-ベンタイソシアナート、フェニルイソシアナートメチルイソシアナート、フェニルイソシアナートエチルイソシアナート、テトラヒドロナフチレンジイソシアナート、ヘキサヒドロベンゼンジイソシアナート、ヘキサヒドロジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルエーテルジイソシアナート、エチレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、1,3-プロピレングリコールジフェニルエーテルジイソシアナート、ベンゾフェノンジイソシアナート、ジエチレングリコールジフェニルエーテルジイソシア

-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド-6,6'-ジイソシアナート、4,4'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-ジメトキシジフェニルジスルフィド-3,3'-ジイソシアナートなどの芳香族ジスルフィド系イソシアナート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、ベンジディンスルホン-4,4'-ジイソシアナート、ジフェニルメタンスルホン-4,4'-ジイソシアナート、4-メチルジフェニルスルホン-2,4'-ジイソシアナート、4,4'-ジメトキシジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートジベンジルスルホン、4,4'-ジメチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-ジ tert-ブチルジフェニルスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-メトキシベンゼンエチレンジスルホン-3,3'-ジイソシアナート、4,4'-ジクロロジフェニルスルホン-3,3'-

ナート、ジベンゾフランジイソシアナート、カルバゾールジイソシアナート、エチルカルバゾールジイソシアナート、ジクロロカルバゾールジイソシアナート、等の芳香族ポリイソシアナート、チオジエチルジイソシアナート、チオジプロピルジイソシアナート、チオジヘキシルジイソシアナート、ジメチルスルフォンジイソシアナート、ジチオジエチルジイソシアナート、ジチオジプロピルジイソシアナート等の含硫脂肪族イソシアナート、ジフェニルスルフィド-2,4'-ジイソシアナート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジイソシアナートジベンジルチオエーテル、ビス(4-イソシアナートメチルベンゼン)スルフィド、4,4'-メトキシベンゼンチオエチレングリコール-3,3'-ジイソシアナートなどの芳香族スルフィド系イソシアナート、ジフェニルジスルフィド-4,4'-ジイソシアナート、2,2'-ジメチルジフェニルジスルフィド-5,5'-ジイソシアナート、3,3'-ジメチルジフェニルジスルフィド

ジイソシアナートなどの芳香族スルホン系イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソシアナートフェノールエステル、4-メトキシ-3-イソシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソシアナートフェノールエステルなどのスルホン酸エステル系イソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニド-3'-メチル-4'-イソシアナート、ジベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-4,4'-ジイソシアナート、4,4'-メトキシベンゼンスルホニル-エチレンジアミン-3,3'-ジイソシアナート、4-メチル-3-イソシアナートベンゼンスルホニルアニド-4-メチル-3'-イソシアナートなどの芳香族スルホン酸アミド、チオフェン-2,5-ジイソシアナート等の含硫複素環化合物その他 1,4-ジチアン-2,5-ジイソシアナートなどが挙げられる。

またこれらの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのプレポリマー型変性体、カルボシミド変性体、ウレア

変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

本発明において原料として用いられるポリイソチオシアナート化合物は、一分子中に -NCS 基を 2 つ以上含有する化合物であり、さらにイソチオシアナート基の他に硫黄原子を含有していてよい。具体的には、例えば、1,2-ジイソチオシアナートエタン、1,3-ジイソチオシアナートプロパン、1,4-ジイソチオシアナートブタン、1,6-ジイソチオシアナートヘキサン、p-フェニレンジイソプロピリデンジイソチオシアナート等の脂肪族イソチオシアナート、シクロヘキサンジイソチオシアナート等の脂環族イソチオシアナート、1,2-ジイソチオシアナートベンゼン、1,3-ジイソチオシアナートベンゼン、1,4-ジイソチオシアナートベンゼン、2,4-ジイソチオシアナートトルエン、2,5-ジイソチオシアナート-m-キシレン、4,4'-ジイソチオシアナート-1,1'-ビフェニル、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナート-2-

メチルベンゼン)、1,1'-メチレンビス(4-イソチオシアナート-3-メチルベンゼン)、1,1'-(1,2-エタンジイル)ビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4,4'-ジイソチオシアナートベンゾフェノン、4,4'-ジイソチオシアナート-3,3'-ジメチルベンゾフェノン、ベンズアニリド-3,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソチオシアナート、ジフェニルアミン-4,4'-ジイソチオシアナート等の芳香族イソチオシアナート、2,4,6-トリイソチオシアナート-1,3,5-トリアシン等の複素環含有イソチオシアナート、さらにはヘキサンジオイルジイソチオシアナート、ノナンジオイルジイソチオシアナート、カルボニックジイソチオシアナート、1,3-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、1,4-ベンゼンジカルボニルジイソチオシアナート、(2,2'-ビビリジン)-4,4'-ジカルボニルジイソチオシアナート等のカルボニルイソチオシアナート等が挙げられる。

本発明に於いて原料として用いるイソチオシア

2 3

ナート基の他の 1 つ以上の硫黄原子を含有する 2 官能以上のポリイソチオシアナートとしては、例えば、チオビス(3-イソチオシアナートプロパン)、チオビス(2-イソチオシアナートエタン)、ジチオビス(2-イソチオシアナートエタン)などの含硫脂肪族イソチオシアナート、1-イソチオシアナート-4-(2-イソチオシアナート)スルホニル)ベンゼン、チオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルホニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、スルフィニルビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、ジチオビス(4-イソチオシアナートベンゼン)、4-イソチオシアナート-1-(4-イソチオシアナートフェニル)スルホニル)-2-メトキシベンゼン、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニル-4'-イソチオシアナートフェニルエステル、4-メチル-3-イソチオシアナートベンゼンスルホニルアニリド-3'-メチル-4'-イソチオシアナートなどの含硫芳香族イソチオシアナート、チオフェノン-2,5-ジイソチオシアナート、1,4-ジチアン-2,5-ジイ

2 4

ソチオシアナートなどの含硫複素環化合物等が挙げられる。

さらにこれらのポリイソチオシアナートの塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体や、多価アルコールとのブレボリマー型変性体、カルボシミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

本発明に於いて原料として用いるイソシアナート基を有するイソチオシアナート化合物としては、例えば、1-イソシアナート-3-イソチオシアナートプロパン、1-イソシアナート-5-イソチオシアナートベンタン、1-イソシアナート-6-イソチオシアナートヘキサン、イソチオシアナートカルボニルイソシアナート、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートシクロヘキサンなどの脂肪族あるいは脂環族化合物、1-イソシアナート-4-イソチオシアナートベンゼン、4-メチル-3-イソシアナート-1-イソチオシアナートベンゼンなどの

芳香族化合物、2-イソシアナート-4,6-ジイソチオシアナート-1,3,5-トリアシンなどの複素環式化合物、さらには4-イソシアナート-4'-イソチオシアナートシフェニルスルフィド、2-イソシアナート-2'-イソチオシアナートジエチルスルフィド等のイソチオシアナート基以外にも硫黄原子を含有する化合物等が挙げられる。

さらにこれら化合物の塩素置換体、臭素置換体等のハロゲン置換体、アルキル置換体、アルコキシ置換体、ニトロ置換体、多価アルコールとのブレポリマー型変性体、カルボジイミド変性体、ウレア変性体、ピュレット変性体、ダイマー化あるいはトリマー化反応生成物等もまた使用できる。

これらエステル化合物はそれぞれ単独で用いることも、また二種類以上を混合して用いてもよい。

また、これらエステル化合物と式(I)で表わされるメルカブト化合物の使用割合は(NCO+NCS)/SH(官能基)モル比が通常0.5~3.0の範囲内、好ましくは0.5~1.5の範囲内である。

27

ト化合物以外のものを使用する場合には、特に着色の点に留意する必要がある。

また目的に応じて公知の成形法におけると同様に、内部離型剤、鎮延長剤、架橋剤、光安定剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、油溶染料、充填剤などの種々の物質を添加してもよい。

所望の反応速度に調整するために、ポリウレタンの製造において用いられる公知の反応触媒を適宜に添加することもできる。

本発明のレンズは、通常、注型重合により得られる。具体的には、エステル化合物と式(I)で表わされるメルカブト化合物とを混合し、この混合液を必要に応じ適当な方法で脱泡を行なった後、モールド中に注入し、重合させる。この際、重合後の離型性を容易にするため、モールドに公知の離型処理を施しても差し支えない。

このようにして得られる本発明の含硫ウレタン系樹脂は、モノマー取り扱い時の硫黄臭による不快感や、後加工時の硫黄臭による不快感が無く、物性的には極めて低分散、高屈折率、耐熱性に優

本発明のプラスチックレンズはチオカルバミン酸S-アルキルエステル系樹脂又はジチオウレタン系樹脂を素材とするものであり、イソシアナート基とメルカブト基によるチオカルバミン酸S-アルキルエステル結合又はイソチオシアナート基とメルカブト基によるジチオウレタン結合を主体とするが、目的によっては、それ以外にアロハネート結合、ウレヤ結合、チオウレヤ結合、ピュレット結合等を含有しても、勿論差し支えない。

たとえば、チオカルバミン酸S-アルキルエステル結合に、さらにイソシアナート基を反応させたり、ジチオウレタン結合にさらにイソチオシアナート基を反応させて架橋密度を増大させることは好ましい結果を与える場合が多い。この場合には反応温度を少なくとも100°C以上に高くし、イソシアナート成分又はイソチオシアナート成分を多く使用する。あるいはまた、アミン等を一部併用し、ウレヤ結合、ピュレット結合を利用することもできる。このようにイソシアナート化合物又はイソチオシアナート化合物と反応するメルカブ

28

れ、かつ無色透明であり、軽量で、耐候性、耐衝撃性等に優れた特徴を有しており、眼鏡レンズ、カメラレンズ等の光学素子材料やグレーシング材料、塗料、接着剤の材料として好適である。

また、本発明の含硫ウレタン系樹脂を素材とするレンズは、必要に応じ反射防止、高硬度付与、耐摩耗性向上、耐薬品性向上、防曇性付与、あるいはファッショニング性付与等の改良を行うため、表面研磨、帯電防止処理、ハードコート処理、無反射コート処理、染色処理、調光処理等の物理的あるいは化学処理を施すことができる。

〔実施例および比較例〕

以下、本発明を実施例および比較例により具体的に説明する。なお、得られたレンズの性能試験のうち、屈折率、アッペ数、耐候性は以下の試験法により評価した。

屈折率、アッペ数：ブルフリッヒ屈折計を用い、20°Cで測定した。

耐候性：サンシャインカーボンアークランプを装備したウェザーオメータにレンズ用

樹脂をセットし、20時間経たところでレンズを取り出し試験前のレンズ用樹脂の色相を比較した。

評価基準は、変化なし(○)、わずかに黄変(△)、黄変(×)とした。

外観：目視により観察した。

臭気：モノマー混合時に硫黄臭の強いものを(×)、ほとんど無いものを(○)、少し有るもの(△)とした。

耐熱性：サーモメカニカルアナライザー〔バキンエルマー社(米国)〕を用いて試験片に5g加重し、2.5℃/分で加熱して熱変形開始温度を測定した。

実施例1

2-メルカブトエタノール53.2g(0.681モル)、水酸化ナトリウム27.2g(0.680モル)をエタノール200mℓに溶解し均一溶液とした後、内温を15℃に保ちながらエピクロルヒドリン30.0g(0.324モル)を滴下した。

滴下終了後、反応液を50℃に加熱し1時間攪拌

した後、室温に冷却し、36%塩酸水溶液40.5g(0.399モル)を加えた。析出する食塩を濾過して除き、濾液を減圧濃縮して無色粘稠液体である粗製中間体を得、NMRデーターから1,3-ビス(2-ヒドロキシエチルチオ)-2-プロパノール(II)を70.6gと同定した。

次に(II)を36%塩酸水溶液203g(2.00モル)に溶解し、チオ尿素92.6g(1.22モル)を加え110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、50%水酸化ナトリウム水溶液195g(2.44モル)を20~40℃に保ち加え、さらに110℃で30分間加熱攪拌した。

反応液を室温まで冷却し、トルエン100mℓで抽出し、有機層を5%塩酸水溶液100mℓ、水100mℓで2回順次洗浄後、芒硝で乾燥した。有機層を減圧濃縮しAPHA15の粘稠液体である1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I)を75.6g(0.290モル)得た。

元素分析及びNMR分析の結果を示す。

元素分析(C₆H₁₀S₂として)

3.1

	C	H	S
分析値	32.12	6.19	61.69
計算値	32.27	6.19	61.53

¹H NMR (CDCl₃)

δ_{ppm} = 1.74 ~ 1.91 (3H, m, SH)
2.70 ~ 3.00 (13H, m, CH)

¹³C NMR (in CDCl₃)

δ_{ppm} = 24.7 -S-CH₂CH₂SH
24.9 -S-CH₂CH₂SH
28.6 -S-CH₂CH₂CH₂SH
|
S-
35.4 -SCH₂CH₂SH
36.0 -SCH₂CH₂SH
36.8 -SCH₂CH₂CH₂SH
|
S-
48.7 -SCH₂CH₂CH₂SH
|
S-

実施例2

45%水酸化ナトリウム水溶液50.4g(0.567モル)

3.2

ル)に2-メルカブトエタノール88.7g(1.14モル)を滴下し均一溶液とした後、エピクロルヒドリン50.5g(0.546モル)を1.5時間で滴下し、統いて112℃で加熱攪拌を0.5時間行った。

室温にまで冷却後、36%塩酸270g(2.66モル)とチオ尿素154g(2.02モル)を加え112℃で1.5時間攪拌した。

次に20~35℃に保ちながら、45%水酸化ナトリウム溶液288g(3.24モル)を0.5時間で滴下し、110℃で1.5時間加熱攪拌した。室温まで冷却し、水200mℓとトルエン250mℓを加え抽出し、有機層を分取した。これを36%塩酸50mℓで洗浄後、水200mℓで3回洗浄し、減圧濃縮後、減圧蒸留(沸点185~205℃/0.4Torr)しAPHA10の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I)105.8g(0.406モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例3

2-メルカブトエタノール84.4g(1.08モル)に

48.7%水酸化ナトリウム水溶液0.8g(0.001モル)を加え均一とした後、冷却下40℃以下に保ち、エピクロルヒドリン50.0g(0.540モル)を0.5時間で滴下し、さらに0.5時間攪拌を続けた。

次に冷却下40~70℃に保ち48.7%水酸化ナトリウム水溶液44.4g(0.541モル)を0.5時間で滴下し、さらに0.5時間放冷しながら攪拌した後、室温まで冷却し、36%塩酸313g(3.09モル)とチオ尿素123.4g(1.62モル)を加え112℃で1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25~35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液254g(3.09モル)を加え、110℃で1.5時間加熱攪拌した。

室温まで冷却し、水150g、トルエン180gを加え抽出し、トルエン層を分取した。これを18%塩酸150gで洗浄後、水30gで3回洗浄した。

トルエンを減圧留去した後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA10の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン

(I) 129g(0.495モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例4

2-メルカブトエタノール84.4g(1.08モル)にトリプチルアミン1.0g(0.005モル)を加えた後、エピクロルヒドリン50.0g(0.540モル)を0.5時間で滴下し、さらに0.5時間攪拌した。

次に冷却下40~70℃に保ち48.7%水酸化ナトリウム水溶液44.4g(0.541モル)を0.5時間で滴下し、さらに0.5時間攪拌した後、室温まで冷却し、反応液に36%塩酸313.1g(3.09モル)とチオ尿素123.4g(1.62モル)を加え112℃で1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25~35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液254g(3.09モル)を加え、110℃で1.5時間加熱攪拌した。

室温まで冷却し、水150g、トルエン180gを加え抽出し、トルエン層を分取した。これを18%塩酸150gで洗浄後、水30gで3回洗浄した。

3 5

トルエンを減圧留去した後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA10の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I) 125g(0.480モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例5

2-メルカブトエタノール84.4g(1.08モル)、エピクロルヒドリン50.0g(0.540モル)の混合物に室温から60℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液44.4g(0.541モル)を1時間で滴下し、さらに0.5時間80℃で攪拌した。室温まで冷却し、36%塩酸313g(3.09モル)とチオ尿素123.4g(1.62モル)を加え、112℃で1.5時間加熱攪拌した。

再び室温に冷却し、25~35℃に保ちながら48.7%水酸化ナトリウム水溶液254g(3.09モル)を加え、110℃で1.5時間加熱攪拌した。室温まで冷却し、水150g、トルエン180gを加え抽出

3 6

し、有機層を18%塩酸150g、水30gで3回順次洗浄した。

トルエンを減圧留去後、120℃/2Torrで2時間低沸分を留去し、1ミクロンフィルターで濾過することにより、APHA15の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I) 122g(0.468モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例6

実施例2において36%塩酸270g(2.66モル)を20%硫酸735g(1.50モル)に変え同様に反応を行い、APHA10の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I) 102g(0.392モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例7

実施例2において36%塩酸270g(2.66モル)を30%リン酸327g(1.00モル)に変え同様に反応を行い、APHA10の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I) 100g

(0.384モル)を得た。元素分析及びNMR分析の結果は実施例1の場合と同様であった。

実施例8

2-メルカブトエタノール53.2g(0.680モル)、苛性ソーダ27.2g(0.680モル)をエタノール200mLに溶解させ、均一とした後、内温を15℃に保ちながら2,3-ジブロム-1-プロパノール70.0g(0.324モル)を滴下した。

滴下終了後、系を50℃に加熱し、1時間加熱攪拌した後、室温に冷却し、析出した塩を吸引濾過して除き、濾液を減圧濃縮して無色の粘稠状液体である1,3-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-2-プロパノール(II)と1,2-ビス[(2-ヒドロキシエチル)チオ]-3-プロパノール(III)の混合物を71.3g得た。

次に(II)と(III)の混合物を36%塩酸水溶液203g(2.00モル)に溶解させ、チオ尿素92.6g(1.22モル)を加えて110℃で6時間加熱攪拌した。その後、室温まで冷却し、20から40℃に保ちながら50%水酸化ナトリウム水溶液195g(2.44

モル)を加えた後、110℃で30分間加熱攪拌した。

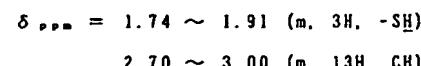
系を室温まで冷却し、トルエン100mLを加えて分液抽出し、トルエン層を5%塩酸水溶液100mLで1回、水100mLで2回洗浄した後、芒硝乾燥、濃縮して無色の粘稠状液体であるAPHA 15の1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン(I)75.6g(0.290モル)を得た。

元素分析及びNMR分析の結果を示す。

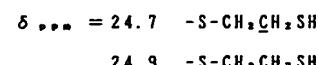
元素分析(C₆H₁₀S₂として)

	C	H	S
分析値(%)	32.14	6.17	61.69
計算値(%)	32.27	6.19	61.53

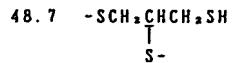
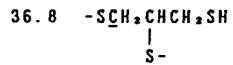
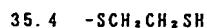
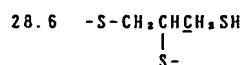
¹H NMR (in CDCl₃)



¹³C NMR (in CDCl₃)



3 9



4 0

実施例9

実施例1で合成した式(I)で表わされる



1,2-ビス[(2-メルカブトエチル)チオ]-3-メルカブトプロパン87g、m-キシリレンジイソシアート94gを混合し、均一とした後、ガラスモールドとガスケットよりなるモールド型に注入し、次いで加熱硬化させた。こうして得られた樹脂は、無色透明で耐衝撃性に優れ、屈折率n_D = 1.66、アッベ数ν_D = 33、熱変形開始温度は98℃であった。

表-1

	ポリイソシアナート (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	アッペ数	耐候性	外観	臭気	耐熱性 (℃)
実施例 -9	<i>m</i> -キシリレンジイソシアナート (0.5)	1,2-ビス ((2-メルカブトエチル) チオ) -3-メルカブトブロバン (0.33)	*	1.66	33	○	無色透明	○ 98
-10	イソホロンジイソシアナート (0.5)	†	1.60	40	○	†	○	142
-11	1,4-ビス (イソシアナートメチル) シクロヘキサン (0.5)	†	1.62	39	○	†	○	
-12	ヘキサメチレンジイソシアナート (0.5)	†	1.62	39	○	†	○	
-13	<i>m</i> -キシリレンジイソシアナート (0.4)	†	1.67	30	○	†	○	
-13	トリレンジイソシアナート (0.1)							
-14	チオジエチルジイソシアナート (0.5)	†	1.55	34	○	†	○	
-15	ジチオジエチルジイソシアナート (0.5)	†	1.67	31	○	†	○	
-16	ジチオジプロピルジイソシアナート (0.5)	†	1.65	34	○	†	○	
比較例 -1	<i>m</i> -キシリレンジイソシアナート (0.5)	ベンタエリスリールデトラキズ (0.25) (3-メルカブトブロピオネット) (0.25)	1.59	36	○	†	×	84
-2	† (0.5)	デトラブロミビスフェノールA (0.5)	1.61	27	△	微黄色	○	
-3	ヘキサメチレンジイソシアナート (0.5)	1,4-ブタンジオール (0.5)	1.50	55	○	無色透明	○	
-4	イソホロンジイソシアナート (0.5)	ベンタエリスリールデトラキズ (3-メルカブトブロピオネット) (0.25)	1.54	47	○	†	×	117

*式(I)の化合物

表-1 (つづき)

	ポリイソチオシアナート (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	アッペ数	耐候性	外観	臭気
実施例 -17	SCN-(CH ₂) ₆ NCS (0.5)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (0.33)	1.70		○	無色透明	○
-18	SCN-  -NCS (0.5)	† (0.33)	1.77		○	〃	○
-19	S-(CH ₂ CH ₂ NCS) ₂ (0.5)	† (0.33)	1.73		○	〃	○
-20	SCN-  -NCS (0.5)	† (0.33)	1.75		○	〃	○
比較例 -5	m-キシリレンジイソシアナート (0.5)	ペンタエリスリトールテトラキス (チオグリコレート) (0.25)	1.60	34	○	〃	×
-6	† (0.5)	エタンジチオール (0.5)	1.65		○	〃	×
-7	† (0.5)	キシリレンジチオール (0.5)	1.66	29	○	〃	×
-8	† (0.5)	1,3-プロパンジチオール (0.5)	1.64		○	〃	×

*式(1)の化合物

4 3

表-1 (つづき)

	イソシアナート基を有する イソチオシアナート化合物 (モル)	ポリチオール (モル)	屈折率	耐候性	外観	臭気
実施例 -21	OCN-(CH ₂) ₆ NCS (0.5)	1,2-ビス[(2-メルカブトエチル) チオ]-3-メルカブトプロパン (0.33)	1.67	○	無色透明	○
-22	OCN-  -NCS (0.5)	† (0.33)	1.72	○	〃	○
-23	OCN-  -NCS (0.5)	† (0.33)	1.68	○	〃	○
-24	OCN-  -NCS (0.5)	† (0.33)	1.74	○	〃	○
-25	 (0.5)	† (0.33)	1.70	○	〃	○
-26	 (0.5)	† (0.33)	1.71	○	〃	○
比較例 -9	 (0.5)	C(CH ₂ SCH ₂ CH ₂ SH) ₄ (0.25)	1.71	○	〃	×
-10	† (0.5)		1.71	○	〃	×

4 4

表-1 (つづき)

	エスチル化合物 NCO CH ₃	モル	ポリチオール 1,2-ビス((2-メルカブトエチル) チオ)-3-メルカブトフロバン (0.31)	モル *	n _D 1.69	ν _d 26	耐候性 ○	外観 無色透明	臭氣 ○	耐熱性 (℃) 140
実験例 -27		(0.5)								
-28		(0.5)		↑ (0.31)	1.62	41	○	〃	○	118
比較例 -11		(0.5)	ベンタエリスリトールデトラキス (3-メルカブトプロピオネート) (0.25)	1.62	32	×	淡黃色 透 明	×	125	

*式(I)の化合物

実施例10～28、比較例1～11

実施例9と同様にして表-1の組成で樹脂を製造し、結果も表-1に示した。

特許出願人 三井東圧化学株式会社

代理人 弁理士 若林忠